

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/033184 A1

(51) 国際特許分類: B29C 45/73, 49/64

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012832

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 7 日 (07.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-294699 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 智

之 (OBARA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 多田 勝彦 (TADA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 木下 實三, 外 (KINOSHITA, Jitsuzo et al.); 〒167-0051 東京都杉並区荻窪五丁目26番13号 荻窪 T M ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

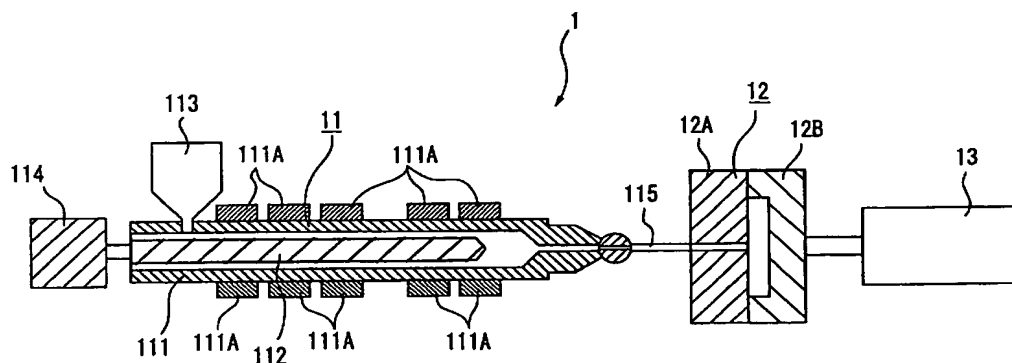
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MOLDING METHOD AND RESIN MOLDINGS

(54) 発明の名称: 成形方法および樹脂成形体



(57) Abstract: A molding method which comprises charging a melt of a resin composition consisting of 7 to less than 30 wt% of a fibrous filler (A) and more than 70 to 93 wt% of a resin (B) into a mold at a mold temperature ranging from the Vicat softening point of the resin (B) minus 20°C to less than the melting point of the resin (B) when the resin (B) is a crystalline one or at a mold temperature ranging from the Vicat softening point of the resin (B) minus 20°C to the Vicat softening point thereof plus 20°C when the resin (B) is an amorphous one, shaping the melt in the mold, and cooling the mold to a temperature at which a molding can be removed therefrom.

(57) 要約: 繊維状充填材 (A) 7 重量%以上 30 重量%未満と、樹脂 (B) 70 重量%超 93 重量%以下とから成る樹脂組成物を、樹脂 (B) が結晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂 (B) の〔ビカット軟化点-20°C〕～融点未満の温度範囲時に、溶融状態の樹脂組成物を金型内に充填して賦形を実施し、樹脂 (B) が非晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂 (B) の〔ビカット軟化点-20°C〕～〔ビカット軟化点+20°C〕の温度範囲時に、溶融状態の樹脂組成物を金型内に充填して賦形を実施し、賦形を実施した後、成形品が取り出し可能な温度まで金型を冷却する。

## 明 細 書

### 成形方法および樹脂成形体

#### 5 技術分野

本発明は、繊維状充填材を添加した樹脂成形体およびその成形方法に関する。特に、剛性および外観が求められる自動車分野および住宅設備分野等で利用される。例えば、自動車分野としては、インストルメンタルパネル部品、ドア部品、ボディパネル、フロアリッド、サイドステップ等で利用される。また、住宅設備分野としては、ユニットバス部品、組み立て家具、扉、道路・鉄道防音壁等で利用される。

#### 背景技術

繊維強化樹脂成形体は、軽量で高硬度であり、電気機器を始め、自動車、住宅設備、医療器具など多様の分野で活用されている。

この繊維強化樹脂成形体としては、強化繊維にガラスファイバを、樹脂に熱可塑性樹脂であるポリプロピレンを用いて成形した G F R P (Glass Fiber Reinforced Plastics) 等が知られている。

このような繊維強化樹脂成形体は、最近の自動車分野において、フロントエンドモジュール、ドアモジュール等のモジュールの基幹構成部品やトルコンブラケット、吸気系部品に適用されている。

例えば、このような繊維状樹脂成形体を製造する方法として、プロピレン単体重合体、低密度ポリエチレン、および、強化繊維としてガラス繊維またはタルクを含有してなるポリプロピレン組成物を射出成形方法や中空成形方法にて成形したものが知られている (例えば特開平 9-328586 号公報参照)。

そして、上記組成物を金型温度 100℃以上の温度で成形し、剛性が高く、かつ、肉厚が均一な樹脂成形体を製造している。

しかしながら、従来の成形方法にて繊維強化樹脂成形体を製造した場合には、成形体表面に強化繊維の浮きやウェルド部分の盛り上がりが発生しやすい。このため、外観上好ましくなく、意匠性に欠ける、という問題がある。

従来、このような問題に対処するために、成形体表面にフィルムを貼り付けた  
り、繊維未添加材料と多層化を図る試みが行われてきたが、斯かる方法は、工業  
的に有利な方法とは言えない。また、添加する強化繊維の量を減らす方法も考え  
られるが、この方法では繊維強化樹脂成形体の物性強化が図れない。

- 5     そして、上記のような理由から、従来の繊維強化樹脂成形体は、外観品質が特  
に問題とされない部分に使われることが多かった。

### 発明の開示

- 10     本発明の目的の一つは、このような問題点に鑑みて、繊維状充填材の露出を回  
避して外観が良好な樹脂成形体の成形方法および樹脂成形体を提供することにあ  
る。

- 15     本出願人は、繊維状充填材を添加した樹脂組成物の成形方法について鋭意検討  
した結果、成形条件を制御することにより、繊維状充填材の露出に加えて、反り  
変形が解消され、外観が総合的に改善されることを見出した。本発明はかかる知  
見に基づいて完成したものである。

- 20     本発明の樹脂成形体の成型方法は、繊維状充填材（Ａ）と、樹脂（Ｂ）とから  
成る樹脂組成物を射出して金型内に充填し、樹脂成形体を製造する射出成形方法  
において、前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材（Ａ） 7 重量％以上 3 0 重量％  
25     未満と、前記樹脂（Ｂ） 7 0 重量％超 9 3 重量％以下とを含有してなり、前記樹  
脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟  
化点－ 2 0℃〕～融点未満の温度範囲時に、熔融状態の前記樹脂組成物を前記金  
型内に充填して賦形を実施し、前記樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、前記金型  
25     温度が前記樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点－ 2 0℃〕～〔ピカット軟化点＋ 2 0  
℃〕の温度範囲時に、熔融状態の前記樹脂組成物を前記金型内に充填して賦形を  
実施し、前記賦形を実施した後、成形品が取り出し可能な温度まで前記金型を冷  
却することを特徴とする（射出成形）。

- 30     ここで、繊維状充填材（Ａ）としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、硫酸  
マグネシウム繊維、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン繊維、マグネシウムオキ  
シサルフェート繊維、あるいは有機充填材、有機合成または天然繊維などを採用

できる。また、この繊維状充填材（A）の繊維径は、 $25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、樹脂（B）としては、熱可塑性樹脂が好ましく、結晶性樹脂および非晶性樹脂のいずれでも構わない。例えば、結晶性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂シンジオタクチックポリスチレン等を採用できる。また、非晶性樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリスチレン等を採用できる。

本発明によれば、樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂（B）の〔ピカット軟化点 $-20^{\circ}\text{C}$ 〕～融点未満の温度範囲時に、熔融状態の樹脂組成物を金型内に充填して賦形を実施する。また、樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂（B）の〔ピカット軟化点 $-20^{\circ}\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点 $+20^{\circ}\text{C}$ 〕の温度範囲時に、熔融状態の樹脂組成物を金型内に充填して賦形を実施する。このことにより、金型との樹脂組成物の接触において、樹脂組成物の流動性が向上し、繊維状充填材の浮き上がりを抑制するとともに、金型の成形面を樹脂組成物に良好に転写できる。

ここで、金型温度が樹脂（B）の〔ピカット軟化点 $-20^{\circ}\text{C}$ 〕より低い場合に、熔融状態の樹脂組成物を金型内に充填して賦形を実施すると、樹脂組成物の流動性が低下するため、繊維状充填材の浮き上がりを抑制できない。すなわち、シボ付の樹脂成形体を得る場合は、金型の成形面を樹脂組成物に正確に転写できず、設計通りのシボを形成できない。また、鏡面を有する樹脂成形体を得る場合は、高光沢、耐傷付性が悪化するとともに、表面粗さも大きくなり、外観上好ましくない。一方、金型温度を樹脂（B）の融点または〔ピカット軟化点 $+20^{\circ}\text{C}$ 〕より高く設定すると、成形サイクルが長くなり、生産効率、エネルギー効率面を考慮すると、工業的に不利である。

また、樹脂組成物は、繊維状充填材（A）7重量%以上30重量%未満と、樹脂（B）70重量%超93重量%以下とを含有していることにより、所望の強度を維持しつつ、樹脂成形体全体の外観を向上できる。

ここで、繊維状充填材（A）が7重量%未満である場合には、樹脂成形体の物性強化を図れない。また、繊維状充填材（A）が30重量%以上である場合には、繊維状充填材（A）の浮き上がりを防止することが困難である。

したがって、本発明によれば、所望の強度を維持しつつ、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制して樹脂成形体を製造できる。そして、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制することにより、金型の成形面にシボ加工が施されている場合には、成形面のシボ深さと略同様のシボが形成された樹脂成形体を得ることができ、金型の成形面に鏡面加工が施されている場合には、表面粗さが小さく、かつ、表面光沢の良好な樹脂成形体を得ることができる。

本発明の樹脂成形体の成型方法は、繊維状充填材（Ａ）と、樹脂（Ｂ）とから成る樹脂組成物を押出して熔融パリソンとし、そのパリソンを金型内に保持し、該パリソン内部に気体を吹き込み樹脂成形体を製造する中空成形方法において、前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材（Ａ）７重量％以上３０重量％未満と、前記樹脂（Ｂ）７０重量％超９３重量％以下とを含有してなり、前記樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点－２０℃〕～融点未満の温度範囲時に、前記パリソン内部に気体を吹き込み、賦形を実施し、前記樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点－２０℃〕～〔ピカット軟化点＋２０℃〕の温度範囲時に、前記パリソン内部に気体を吹き込み、賦形を実施し、前記賦形を実施した後、成形品が取り出し可能な温度まで前記金型を冷却するとしてもよい（中空形成）。

ここで、繊維状充填材（Ａ）および樹脂（Ｂ）については、前述した通りである。

本発明によれば、前述した本発明の成形方法（射出成形）に比して金型の成形面への押圧力が低い中空成形方法であっても、金型温度を制御することで、樹脂組成物の流動性を向上して金型転写率を向上し、かつ、繊維状充填材の浮き上がりを抑制し、樹脂成形体全体の外観を向上できる。

本発明の成形方法において、前記樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、前記樹脂組成物の賦形を実施した後、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度－１５℃〕～〔結晶化温度＋１０℃〕の範囲で所定時間保持することが望ましい。

ところで、樹脂（Ｂ）として、結晶性樹脂を用いた場合には、強化繊維の配向状態によって成形品に反りが発生しやすい。このため、樹脂成形体の製造において、製品設計・金型設計・成形加工条件に細心の注意が求められる。

この構成によれば、樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度－１５℃〕～〔結晶化温度＋１０℃〕の範囲で所定時間保持した後、成形品が取り出し可能な温度まで金型を冷却する。このことにより、樹脂成形体の表面における結晶化のみでなく、樹脂成形体全体の結晶化を総合的に制御でき、繊維状充填材の浮きあがりを抑制するとともに、反り変形などの樹脂成形体全体の外観、寸法精度を向上できる。

ここで、金型温度が樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度－１５℃〕より低い状態で、所定時間保持すると、樹脂の結晶化速度が速く、ヒケ・反り変形などを抑制することが困難である。一方、金型温度が樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度＋１０℃〕より高い状態で、所定時間保持すると、結晶化速度を遅くするために、成形サイクルが長くなり、生産効率、エネルギー効率面を考慮すると、工業的に不利である。

また、結晶性樹脂およびその他非晶性樹脂で異なる冷却条件で制御することで、樹脂の種類に応じて、適切な成形サイクルを選択でき、生産性の向上を図れる。

本発明の成形方法において、前記樹脂組成物の賦形は、前記樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化温度－１０℃〕～〔融点－１０℃〕の温度範囲時に実施し、前記樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化温度－１０℃〕～〔ピカット軟化温度＋１０℃〕の温度範囲時に実施することが望ましい。

ここで、樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂では、金型温度が樹脂（Ｂ）の融点以上になる場合に、成形サイクルが長くなり、生産性が劣ってしまう。

この構成によれば、樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化温度－１０℃〕～〔融点－１０℃〕の温度範囲時に、樹脂組成物の賦形を実施することにより、生産性を低下させずに、金型の成形面を樹脂組成物に良好に転写できる。また、樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、金型温度が樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化温度－１０℃〕～〔ピカット軟化温度＋１０℃〕の温度範囲時に、樹脂組成物の賦形を実施することにより、同様に、生産性を低下させることなく、金型の成形面を樹脂成形体に良好に転写できる。

本発明の成形方法において、前記樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、前記樹脂組成物の賦形を実施した後、前記金型温度が前記樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度－１

0℃〕～〔結晶化温度〕の範囲で所定時間保持することが望ましい。

この構成によれば、樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、金型温度を樹脂（B）の〔結晶化温度－10℃〕～〔結晶化温度〕の範囲で所定時間保持することにより、適切な成形サイクルにて生産性を向上でき、繊維状充填材（A）の浮き上がり  
5      りを抑制するとともに、反り変形などの樹脂成形体全体の外観、寸法精度を向上できる。

本発明の成形方法において、前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材（A）が10重量%以上25重量%以下であることが望ましい。

この構成によれば、樹脂組成物は、繊維状充填材（A）が10重量%以上25  
10     重量%以下であることにより、樹脂成形体において、適度に物性強化を図るとともに、繊維状充填材（A）の浮き上がりを確実に抑制できる。

本発明の樹脂成形体は、前述した本発明の成形方法により製造されることを特徴とする。

15     本発明によれば、前述の成形方法と同様の作用効果を享受でき、所望の強度を維持しつつ、繊維状充填材（A）の浮き上がりを抑制したものとすることができる。また、このようにして得られた樹脂成形体は、剛性および外観が求められる自動車分野および住宅設備分野等で使用することができる。

本発明の樹脂成形体は、繊維状充填材（A）7重量%以上30重量%未満と、  
20     樹脂（B）70重量%超93重量%以下とを含有した樹脂組成物からなり、表面粗さが5μm以下であり、かつ、表面に映る1mm角の矩形枠の写像を判別可能に形成されていることを特徴とするものとしてもよい。

ここで、繊維充填材（A）が添加された樹脂成形体の表面粗さが、5μmを超えている場合は、繊維状充填材（A）が樹脂成形体表面に露出しやすい。また、  
25     樹脂成形体表面に露出しないまでも、繊維状充填材（A）によって表面の凹凸が形成されやすい。

また、表面に映る1mm角の矩形枠の写像が判別できない場合（鮮映性が悪い）には、樹脂成形体の表面が粗いか、樹脂成形体の耐傷付制や高光沢性が悪い場合が多い。

30     本発明では、表面粗さが5μm以下であり、かつ、表面に映る1mm角の矩形

枠の写像を判別可能に形成されていることにより、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制して外観の良好な樹脂成形体を提供できる。

本発明の樹脂成形体は、繊維状充填材（Ａ） ７重量％以上 ３０重量％未満と、樹脂（Ｂ） ７０重量％超 ９３重量％以下とを含有した樹脂組成物からなり、表面にシボを持つ成形体であって、下記 １， ２のいずれか一方を満足することの特徴とするものとしてもよい。（１）成形体表面全体にシボがある場合は、金型転写率 ９０％以上である。（２）成形体の一部にシボがある場合は、金型転写率 ９０％以上、かつシボがない部分の表面粗さが ５ μm 以下である。

金型転写率としては、例えば、金型のシボ深さ  $H$  と、この金型にて形成された樹脂成形体のシボ深さ  $h$  との比率（ $h/H$ ）を採用できる。この金型転写率が ９０％未満の場合は、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりが生じたり、シボの転写があまくなり、外観不良となる。

また、樹脂成形体の一部にシボがある樹脂成形体について、シボがない部分の表面粗さが ５ μm を超えると、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりも目立ち易くなり、外観不良、鮮映性不良となり易い。

本発明では、上記（１）、（２）のいずれか一方を満足する成形体であることにより、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制して外観の良好な樹脂成形体を提供できる。

本発明の樹脂成形体において、前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材（Ａ）が １０重量％以上 ２５重量％以下であることが望ましい。

この構成によれば、樹脂組成物は、繊維状充填材（Ａ）が １０重量％以上 ２５重量％以下であることにより、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを容易に抑制して外観の良好な樹脂成形体を提供できる。

## 図面の簡単な説明

図 １ は本発明の第 １ 実施形態に係る成形方法に用いられる射出成形機を示す断面図である。

図 ２ は本発明の第 ２ 実施形態に係る成形方法に用いられる中空成形機を示す断面図である。



## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

### 5     〔第 1 実施形態〕

図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る成形方法に用いられる射出成形機 1 の断面図である。

この射出成形機 1 は、繊維状充填材 (A) と、熱可塑性樹脂 (B) とを混合した樹脂組成物から所定形状の樹脂成形体を製造する機械であり、射出装置 11 と  
10     、金型 12 と、型締装置 13 とを備えている。

射出装置 11 は、投入される樹脂組成物を可塑化して金型 12 に射出するものであり、ヒータ 111A を有するシリンダ 111 と、このシリンダ 111 内に配置されるスクリュウ 112 と、シリンダ 111 内に原料を投入するホッパ 113 と、スクリュウ 112 を回転させる油圧装置 114 と、シリンダ 111 および金  
15     型 12 をつなぐノズル 115 とを備えている。

ホッパ 113 から投入され、シリンダ 111 のヒータ 111A により加熱された樹脂組成物は、スクリュウ 112 により混練されて可塑化され、ノズル 115 側へと移動し、ノズル 115 を介して金型 12 内へ高圧で射出される。

金型 12 は、ノズル 115 に取り付けられる固定金型 12A と、この固定金型  
20     12A に対して進退可能な可動金型 12B とを備えており、型締装置 13 が稼動することで可動金型 12B が進退移動し、金型 12 は開閉動作を実施する。ここで、これら固定金型 12A および可動金型 12B が組み合わされた状態で、その内部にキャビティが形成される。また、金型 12 には、図示は省略するが、金型 12 の温度を調節する温度制御機構が設けられている。

25     また、この金型 12 の表面状態としては、種々あり、樹脂成形体の用途に応じて表面加工される。例えば、0.5 S 以下の鏡面仕上げ、シボ加工、模様加工、文字・図形加工あるいはこれらの組み合わせがある。

型締装置 13 は、金型 12 の開閉動作および射出装置 11 による射出圧に抗して充分大きな型締め力により金型 12 の閉鎖状態を維持する。例えば、この型締  
30     装置 13 としては、油圧シリンダ等の駆動装置が発生する駆動力を変えずに、直

接、成形型に伝達させて成形型の型締めを行う直圧式型締装置や、油圧シリンダ等の駆動装置により発生された力をリンクの組み合わせによって増力し、成形型に大きな型締力を発生させるようにしたトグル式型締装置を採用できる。

次に、上述した射出成形機 1 を用いた樹脂組成物の成形方法を説明する。

- 5      先ず、型締装置 1 3 が稼動し、可動金型 1 2 B を移動させて金型 1 2 の型締めが実施される。

次に、金型 1 2 の型締めが完了した後、射出装置 1 1 が稼動し、油圧装置 1 1 4 は、スクリュウ 1 1 2 の回転を開始する。すなわち、スクリュウ 1 1 2 の回転により、ホッパ 1 1 3 から投入された樹脂成形体が、スクリュウ後端部から先端  
10      部へと送り出され、シリンダ 1 1 1 のヒータ 1 1 1 A にて加熱されつつ、混練され熔融する。

熔融した樹脂組成物は、ノズル側 1 1 5 へと移動し、スクリュウ 1 1 2 先端部にて所定の圧力で加圧された状態で、金型 1 2 内に射出される。そして、金型 1 2 内に充填して賦形され、熔融した樹脂組成物の圧力を感知して、油圧装置 1 1  
15      4 は、スクリュウ 1 1 2 の回転を停止する。

ここで、金型 1 2 の温度（賦形時の温度）は、温度制御機構により、熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂である場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点  $T_b - 20^\circ\text{C}$ 〕～融点未満の温度範囲に設定することが好ましい。また、熱可塑性樹脂（B）が非晶性樹脂である場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点  $T_b - 20^\circ\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点  $T_b + 20^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定することが好ましい。さらに、熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点  $T_b - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔融点  $-10^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定し、熱可塑性樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点  $T_b - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点  $T_b + 10^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定した方がより好ましい。  
20      25

そして、樹脂組成物が金型 1 2 内で賦形された後、温度制御機構により、金型 1 2 の温度を調節して、熔融した樹脂組成物を冷却する。

ここで、金型 1 2 の温度（保持時の温度）は、熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔結晶化温度  $T_c - 15^\circ\text{C}$ 〕～〔結晶化温度  $T_c + 10^\circ\text{C}$ 〕の範囲で所定時間保持することが好ましく、熱可塑性樹脂（B）の  
30

〔結晶化温度 $T_c - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔結晶化温度 $T_c$ 〕の範囲で所定時間保持することがより好ましい。

また、この所定時間は、10～300秒、好ましくは30～200秒、保持する。この保持時間は、長い方が効果的であるが、300秒以上になると、成形サイクルが長くなり、生産性が低下するので好ましくない。この温度範囲、保持時間  
5 間は、樹脂成形体の大きさ、樹脂成形体の肉厚、樹脂の種類、添加剤の有無などと総合的に考慮して、樹脂成形体の繊維充填材の浮き上がりの許容度を基に決定できる。

そして、樹脂組成物を所定時間、保持した後、温度制御機構により温度を調節  
10 して、樹脂成形体を取り出し可能な温度（冷却時の温度）、例えば、熱可塑性樹脂（B）のガラス転移点 $T_g$ 以下まで冷却する。この冷却速度は、射出成形方法で常用されている範囲である。

また、熱可塑性樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、所定時間、保持することなく、樹脂成形体を取り出し可能な温度まで冷却する。

そして、樹脂成形体を取り出し可能な温度まで冷却した後、型締装置13が稼動し、可動金型12Bを固定金型12Aに対して離間するように移動させ、金型12の型締めを解除し、金型12の型開きが実施され、樹脂成形体が製造される。  
15

なお、繊維状充填材（A）は、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、硫酸マグネシウム繊維、チタン酸カリウム繊維、酸化チタン繊維、マグネシウムオキシサルフェート繊維、あるいは有機充填材、有機合成または天然繊維などを採用できる。  
20 また、繊維の形態は、長繊維やチョップドストラント等を採用できる。ここで、この繊維状充填材（A）の繊維径は、 $25\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、熱可塑性樹脂（B）は、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）、AES（アクリロニトリルエチレンプロピレンゴムスチレン共重合体）、AS（アクリロニトリルスチレン共重合体）、変性PPE（ポリフェニレンエーテル）、PPS（ポリフェニレンスルフィド）、ナイロン、SPS（シンジ  
25 オクタクチックポリスチレン）等、および、これらを用いた複合材料を採用できる。  
30

そして、繊維状充填材（Ａ） 7 重量％以上 3 0 重量％未満と、熱可塑性樹脂（Ｂ） 7 0 重量％超 9 3 重量％以下とを含有して樹脂組成物を構成することが好ましい。また、繊維状充填材（Ａ）が 1 0 重量％以上 2 5 重量％以下で含有することがより好ましい。

5 前述のような第 1 実施形態によれば、以下のような効果が得られる。

熔融状態の樹脂組成物を金型内に充填して賦形を実施する際に、金型 1 2 の温度（賦形時の温度）を、温度制御機構により、熱可塑性樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点  $T_b - 20^\circ\text{C}$ 〕～融点未満の温度範囲に設定する。また、熱可塑性樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点  $T_b - 20^\circ\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点  $T_b + 20^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定する。このことにより、金型 1 2 との樹脂組成物の接触において、樹脂組成物の流動性が向上し、繊維状充填材の浮き上がりを抑制するとともに、金型 1 2 の成形面を樹脂組成物に良好に転写できる。

この際、熱可塑性樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点  $T_b - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔融点  $- 10^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定し、熱可塑性樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（Ｂ）の〔ピカット軟化点  $T_b - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点  $T_b + 10^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定すれば、成形サイクルを短縮して、金型 1 2 の成形面を樹脂組成物に良好に転写できる。

また、樹脂組成物が金型 1 2 内で賦形された後、賦形された樹脂組成物を冷却する際、金型 1 2 の温度（保持時の温度）を、温度制御機構により、熱可塑性樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度  $T_c - 15^\circ\text{C}$ 〕～〔結晶化温度  $T_c + 10^\circ\text{C}$ 〕の範囲に設定し、所定時間保持する。このことにより、樹脂成形体の表面における結晶化のみでなく、樹脂成形体全体の結晶化を総合的に制御でき、繊維状充填材の浮き上がりを抑制するとともに、反り変形などの樹脂成形体全体の外観、寸法精度を向上できる。

この際、熱可塑性樹脂（Ｂ）の〔結晶化温度  $T_c - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔結晶化温度  $T_c$ 〕の範囲で所定時間保持すれば、成形サイクルを短縮して、樹脂成形体全体の外観、寸法精度を向上できる。

また、樹脂組成物が金型 1 2 内で賦形された後、賦形された樹脂組成物を冷却する際、熱可塑性樹脂（Ｂ）が非晶性樹脂の場合は、所定時間、保持することな

く、樹脂成形体を取り出し可能な温度まで冷却する。このことにより、結晶性樹脂および非晶性樹脂で異なる冷却条件で制御することで、樹脂の種類に応じて、適切な成形サイクルを選択でき、生産性の向上を図れる。

- さらに、樹脂組成物は、繊維状充填材（Ａ） 7 重量％以上 30 重量％未満と、  
5 熱可塑性樹脂（Ｂ） 70 重量％超 93 重量％以下とを含有して構成される。このことにより、所望の強度を維持しつつ、樹脂成形体全体の外観の向上を図れる。

この際、樹脂組成物は、繊維状充填材（Ａ）が 10 重量％以上 25 重量％以下含有して構成されれば、樹脂成形体において、適度に物性強化を図るとともに、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを確実に抑制できる。

- 10 以上のことにより、所望の強度を維持しつつ、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制して樹脂成形体を製造できる。そして、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制することにより、金型 12 の成形面にシボ加工が施されている場合には、成形面のシボ深さと略同様のシボが形成された樹脂成形体を得ることができ、  
15 金型 12 の成形面に鏡面加工が施されている場合には、表面粗さが小さく、かつ、表面光沢の良好な樹脂成形体を得ることができる。

また、汎用の射出成形機に、温度制御機構等の金型の温度を調節する手段を設けるだけで、上述した樹脂成形体を得ることができ、本発明の利用拡大を大幅に図れる。

## 20 〔第 2 実施形態〕

以下の説明では、前記第 1 実施形態と同様の構造および同一部材には同一符号を付して、その詳細な説明は省略または簡略化する。

第 1 実施形態では、樹脂成形体の製造を射出成形方法により実施していた。

- これに対し、第 2 実施形態では、樹脂成形体の製造を中空成形方法により実施  
25 する点が相違する。

図 2 は、本発明の第 2 実施形態に係る成形方法に用いられる中空成形機の断面図である。

- 中空成形機 2 は、繊維状充填材（Ａ）と、熱可塑性樹脂（Ｂ）とを混合した樹脂組成物から所定形状の樹脂成形体を製造する機械であり、中空成形機本体 21  
30 と、金型 22 とを備えている。

中空成形機本体 2 1 は、樹脂組成物を溶融・混練し、金型 2 2 の間にパリソン P として押し出すものであり、押出されるパリソン P を筒状にする押出しダイス 2 1 1 と、パリソン P の下端部を封止するパリソン封止具 2 1 2 と、パリソン P 内部に気体を吹き込む気体吹込管 2 1 3 とを備えている。

- 5      金型 2 2 は、開閉自在に形成され、中空成形機本体 2 1 にて押出されたパリソン P を挟持するものであり、該金型 2 2 の温度を調節する金型温調管 2 2 1 と、該金型 2 2 を冷却する冷却用ジャケット 2 2 2 と、該金型 2 2 から内部のパリソン P に気体を吹き込む気体吹込管 2 2 3 とを備えている。

- 10      このうち、金型温調管 2 2 1 は、例えば、スチーム、加熱油等を循環することにより、金型 2 2 の温度を調節する。

冷却用ジャケット 2 2 2 は、外部と接続された冷却媒体入口 2 2 2 A および冷却媒体出口 2 2 2 B を備え、これら冷却媒体入口 2 2 2 A および冷却媒体出口 2 2 2 B により外部から冷却媒体が導入され、金型 2 2 を冷却する。

- 15      気体吹込管 2 2 3 は、金型 2 2 内部から外部にかけて、進退自在に形成され、金型 2 2 内部に突出させて、パリソン P に突き刺し、パリソン P 内部に気体を吹き込む。

次に、上述した中空成形機 2 を用いた樹脂組成物の成形方法を説明する。

- 20      先ず、中空成形機 2 が稼動し、図示しない押出成形機が樹脂組成物を溶融・混練して押出す。そして、通常はアキュムレータを用いて、一組の型開きされた金型 2 2 間に押出しダイス 2 1 1 から筒状のパリソン P が押出される。そして、パリソン封止具 2 1 2 は、この押出されたパリソン P の下端部を封止する。

次いで、パリソン P 内部に気体吹込管 2 1 3 から空気が吹き込まれ、パリソン P をプリブローし、ある程度パリソン P が膨張される。そして、金型 2 2 の型締めが開始され、パリソン P が挟持される。

- 25      この金型 2 2 の型締め終了近くの時点で、気体吹込管 2 1 3 が、金型面より突出し、パリソン壁に突き刺され、パリソン P 内部に空気が吹き込まれる。そして、パリソン P が膨張して、パリソン P が金型 2 2 の成形面に押圧・密着し、賦形が実施される。

- 30      ここで、第 1 実施形態と同様に、金型 2 2 の温度（賦形時の温度）は、金型温調管 2 2 1 にて、熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B

- ）の〔ピカット軟化点 $T_b - 20^\circ\text{C}$ 〕～融点未満の温度範囲に設定することが好ましい。また、熱可塑性樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点 $T_b - 20^\circ\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点 $+ 20^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定することが好ましい。さらに、熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、
- 5 熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点 $T_b - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔融点 $- 10^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定し、熱可塑性樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔ピカット軟化点 $T_b - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔ピカット軟化点 $T_b + 10^\circ\text{C}$ 〕の温度範囲に設定した方がより好ましい。

- 次いで、樹脂組成物が金型 22 内で賦形された後、冷却ジャケット 222 にて
- 10 金型 22 内の溶融した樹脂組成物を冷却する。

- ここで、金型 22 の温度（保持時の温度）は、第 1 実施形態と同様に、熱可塑性樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂（B）の〔結晶化温度 $T_c - 15^\circ\text{C}$ 〕～〔結晶化温度 $T_c + 10$ 〕の範囲で所定時間保持することが好ましく、熱可塑性樹脂（B）の〔結晶化温度 $T_c - 10^\circ\text{C}$ 〕～〔結晶化温度 $T_c$ 〕の範囲で所定時間保持することがより好ましい。
- 15

- また、この所定時間は、10～300 秒、好ましくは 30～200 秒、保持する。この保持時間は、長い方が効果的であるが、300 秒以上になると、成形サイクルが長くなり、生産性が低下するので好ましくない。この温度範囲、保持時間は、樹脂成形体の大きさ、樹脂成形体の肉厚、樹脂の種類、添加剤の有無などと総合的に考慮して、樹脂成形体の繊維充填材の浮き上がりの許容度を基に決定できる。
- 20

なお、金型 22 を所定温度に保持する際には、金型温調管 221 内に加熱された媒体を維持したまま、冷却ジャケット 222 内に冷却媒体を流通させる。

- 次いで、所定温度で、所定時間保持した後に、金型温調管 221 および冷却ジャケット 222 内の所定温度に加熱された媒体を抜き出し、冷却ジャケット 222 内に室温近辺の冷媒を導入して、樹脂成形体を取り出し可能な温度（冷却時の温度）、例えば、熱可塑性樹脂（B）のガラス転移点 $T_g$ 以下まで冷却する。この冷却速度は、中空成形方法で常用されている範囲である。
- 25

- また、熱可塑性樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、所定時間、保持することなく、樹脂成形体を取り出し可能な温度まで冷却する。
- 30

以上の工程により、中空成形方法にて樹脂成形体が製造される。

なお、樹脂組成物〔繊維状充填材（Ａ）および熱可塑性樹脂（Ｂ）〕については、第１実施形態と同様のものを採用できる。

前述のような第２実施形態によれば、以下の効果が得られる。

- 5 第１実施形態における射出成形方法に比して金型２２の成形面への押圧力が低い中空成形方法であっても、金型２２の温度を制御することで、樹脂組成物の流動性を向上して金型転写率を向上し、かつ、繊維状充填材（Ａ）の浮き上がりを抑制し、樹脂成形体全体の外観を向上できる。また、熱可塑性樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂である場合には、樹脂成形体の表面における結晶化のみならず、樹脂成形体全体の結晶化を総合的に制御するので、反り変形を解消し、寸法精度を向上できる。

また、汎用の中空成形機に、金型温調管および冷却ジャケット等の金型の温度を調節する手段を設けるだけで、上述した樹脂成形体を得ることができ、利用拡大を図ることができる。

15

#### 〔実施例〕

以下、本発明の効果を具体的な実施例に基づいて説明する。

#### 〔実施例１〕

- 本実施例１は、第２実施形態に基づく中空成形方法にて以下に示す成形条件で  
20 成形し、一般部肉厚３mmの樹脂成形体を製造した。

#### （成形条件）

中空成形機；ＩＨＩ製ＩＰＢ－ＥＰＭＬ－９０Ｓ〔ダイ：２００mmφ、アキ  
ュームレータ容量１３．５リットル、型締圧力：６０ton、スクリュウ径：９０m  
m〕

- 25 金型；平板〔長さ：６００mm、幅：４００mm、厚み：２５mm、成形面：  
０．５Ｓ以下の鏡面仕上げ〕

金型温度；賦形時の温度：１３５℃

保持時の温度：１２５℃

冷却時の温度：６０℃

- 30 賦形時は、金型温調管２２１内にスチームを循環させることで加熱する。保持



時は、金型温調管 2 2 1 内にスチームを循環させた状態で、冷却ジャケット 2 2 2 内に水を導入する。冷却時は、金型温調管 2 2 1 内のスチームを抜き、冷却ジャケット 2 2 2 内に水を流通させる。

吹込み時間；1 5 0 秒

- 5 樹脂組成物；繊維状充填材（A）：GFチョップドストランド〔繊維径：1 0  $\mu$ m、繊維長：0. 5 mm〕

熱可塑性樹脂（B）：B-PP：プロピレンブロック共重合体〔出光石油化学株式会社製、IDEMITSU PP、E-1 8 5 G、MI：0. 3 g／1 0 分（2 3 0℃、2. 1 6 kg 荷重）、ピカット軟化点：1 4 5℃、結晶化温度：1 2 5℃、融点：1 6 0℃〕

10

繊維状充填材（A）の添加量：3 0 重量％（樹脂組成物 1 0 0 重量％に対する）

上記繊維状充填材（A）および熱可塑性樹脂（B）をドライブレンドした樹脂組成物を前記第 2 実施形態に基づく中空成形方法にて成形した。

- 15 [実施例 2]

本実施例 2 は、前記実施例 1 における成形条件（樹脂組成物）を以下のように変更した以外は、前記実施例 1 と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

樹脂組成物；繊維状充填材（A）：ガラス繊維〔繊維径：1 6  $\mu$ m、繊維長：4 mm〕

20

熱可塑性樹脂（B）：ホモポリプロピレン〔ピカット軟化点：1 4 5℃、結晶化温度：1 2 5℃、融点：1 6 0℃〕

繊維状充填材（A）の添加量：2 0 重量％（樹脂組成物 1 0 0 重量％に対する）

- 25 上記繊維状充填材（A）のガラス繊維が、長手方向に略平行に配列し、上記熱可塑性樹脂（B）がガラス繊維中に含浸したペレット状の樹脂組成物を前記第 2 実施形態に基づく中空成形方法にて成形した。

[実施例 3]

本実施例 3 は、前記実施例 2 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 2 と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

- 30 金型；成形面：自動車内装用のシボ加工

## [実施例 4]

本実施例 4 は、第 1 実施形態に基づく射出成形方法にて以下の成形条件で樹脂成形体の成形を実施した。なお、樹脂組成物および金型温度は、前記実施例 2 と同様に実施した。

## 5 (成形条件)

射出成形機；型締め圧力 8 5 0 ton クラス

金型；平板〔長さ：6 0 0 mm、幅：4 0 0 mm、厚み：2 5 mm、成形面：0. 5 S 以下の鏡面仕上げ〕

## [実施例 5]

- 10 本実施例 5 は、前記実施例 2 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 2 と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

金型温度；保持時の温度：1 1 5℃

## [実施例 6]

- 15 本実施例 6 は、前記実施例 2 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 2 と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

金型温度；保持時の温度：1 3 5℃

## [実施例 7]

本実施例 7 は、前記実施例 1 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 1 と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

- 20 樹脂組成物；熱可塑性樹脂（B）：耐衝撃性ポリスチレン（HIPS、出光石油化学株式会社製、HT52）すなわち、前記実施例 1 から 6 と異なり非晶性の熱可塑性樹脂を用いている。

金型温度；賦形時の温度：1 3 0℃

冷却時の温度：6 0℃

- 25 本実施例 7 では、1 3 0℃に加熱された金型内で樹脂組成物の賦形を実施し、所定時間後に、6 0℃にて冷却を実施した。すなわち、実施例 1 から 6 と異なり、樹脂組成物の賦形後に所定の温度にて保持する工程は実施しない。

## [実施例 8]

- 30 本実施例 8 は、前記実施例 2 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 2 と同様の方法により樹脂成形体の成形を実施した。

金型温度；保持時の温度：100℃

本実施例8では、130℃に加熱された金型内で樹脂組成物の賦形を実施し、賦形した後、100℃に加熱された金型内で保持する。そして、所定時間保持した後、冷却を開始した。すなわち、本実施例8では、本発明の請求項1における  
5 賦形時の温度範囲（〔ピカット軟化点－20℃〕～融点未満に適合するものである。ここで、本実施例8は、前記実施例2，5，6での保持時の温度を振ったものの一つであり、これら実施例と比較するものである。そして、実施例8における保持時の温度は、本発明の請求項3における保持時の温度範囲（〔結晶化温度－15℃〕～〔結晶化温度＋10℃〕）には適合しない。

10 [比較例1]

本比較例1は、前記実施例2における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例2と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

金型温度；80℃一定

本比較例1では、80℃に加熱された金型内で樹脂組成物の賦形を実施し、所  
15 定時間後に、冷却を開始した。すなわち、実施例1から6と異なり、結晶性樹脂組成物の賦形後に所定の温度にて保持する工程は実施しない。

[比較例2]

本比較例2は、前記比較例1における成形条件を以下のように変更した以外は、前記比較例1と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

20 金型；成形面：自動車内装用のシボ加工

[比較例3]

本比較例3は、前記比較例1における成形条件を以下のように変更した以外は、前記比較例1と同様の方法により樹脂成形体を製造した。

金型温度；160℃一定

25 本比較例3では、160℃に加熱された金型内で樹脂組成物の賦形を実施し、所定時間後に、冷却を開始した。すなわち、実施例1から6と異なり、賦形時の温度が規定外（〔ピカット軟化点－25℃〕から融点未満または〔ピカット軟化点＋25℃〕の範囲外）であり、また、結晶性樹脂組成物の賦形後に所定の温度にて保持する工程は実施しない。

30 [比較例4]

本比較例 4 は、前記実施例 4 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 4 と同様の方法により樹脂成形体の成形を実施した。

金型温度；40℃一定

5 本比較例 4 では、40℃に加熱された金型内で樹脂組成物の賦形を実施し、所定時間後に、冷却を開始した。すなわち、実施例 1 から 6 と異なり、賦形時の温度が規定外（〔ピカット軟化点−25℃〕から融点未満または〔ピカット軟化点+25℃〕の範囲外）であり、また、結晶性樹脂組成物の賦形後に所定の温度にて保持する工程は実施しない。

[比較例 5]

10 本比較例 5 は、前記実施例 7 における成形条件を以下のように変更した以外は、前記実施例 7 と同様の方法により樹脂成形体の成形を実施した。

金型温度；賦形時の温度：80℃

そして、上記実施例 1 から 8 および比較例 1 から 5 にて成形した樹脂成形体を以下の評価方法にて評価を実施した。

15 （評価方法）

#### 1. 平均表面粗さ

鏡面仕上げがなされた金型で得た樹脂成形体表面の微小な凹凸を、走査型レーザー顕微鏡（オリンパス光学社製LSM-GM）を用いて測定する。

20 すなわち、実施例 1、2、4～8、比較例 1、3～5 にて成形された樹脂成形体について、この測定を実施する。

#### 2. 鮮映性

1mm方眼紙を、鏡面仕上げがなされた金型で得た樹脂成形体表面にかざし、この樹脂成形体表面に映る写像から、目視にて方眼罫目が明確に判別できるか否かを判定する。

25 すなわち、上記平均表面粗さの評価と同様に、実施例 1、2、4～8、比較例 1、3～5 にて成形された樹脂成形体について、この測定を実施する。

#### 3. 成形品金型転写率

30 シボ加工がなされた金型で得た樹脂成形体表面のシボ高さを、走査型レーザー顕微鏡（オリンパス光学社製LSM-GM）を用いて測定する。また、シボ加工がなされた金型表面のシボ深さを同様に測定する。そして、樹脂成形体表面のシボ

高さを金型表面のシボ深さで除した比率を算出する。

すなわち、実施例 3 および比較例 2 にて成形された樹脂成形体について、この測定を実施する。

#### 4. ヒケおよび反り

- 5 目視にて、樹脂成形体表面のヒケの有無を評価する。また、目視にて、樹脂成形体を水平な面上に置いて、反り変形の状態を評価する。

評価結果としては、○：良好

△：ヒケ、反りが僅かに観察される。

×：明瞭にヒケ、反りが観察される。

- 10 で示す。

以上、実施例 1 から 8、および、比較例 1 から 5 の成形条件および評価結果について、表 1 および表 2 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
使用 材料	短繊維 G F	長繊維 G F	←	←	←	←	短繊維 G F	長繊維 G F
	結晶性 樹脂	結晶性 樹脂	←	←	←	←	非晶性 樹脂	結晶性 樹脂
繊維長 (mm)	0.5	4	←	←	←	←	0.5	4
繊維 添加量 (重量%)	30	20	←	←	←	←	30	20
成型 方法	中空 成形	←	←	射出 成形	中空 成形	←	←	←
金型 温度	賦 形時	130	←	←	←	←	←	←
	保持時	125	←	←	←	115	135	-
	冷却時	60	←	←	←	←	←	60
金型 面	鏡面 加工	←	シボ 加工	鏡面 加工	←	←	←	←
平均 表面 粗さ ( $\mu\text{m}$ )	2	3	-	2	4	2	2	10
鮮映性	良好	良好	-	良好	良好	良好	良好	不良
金型 転写率	-	-	95	-	-	-	-	-
ヒケ・ 反り	○	○	○	○	○	○	○	○

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
使用 材料	短繊維 G F	←	←	←	←	短繊維 G F
	結晶性 樹脂	←	←	←	←	非晶性 樹脂
繊維長 (mm)		4	←	←	←	0.5
繊維 添加量 (重量%)		20	←	←	←	30
成型 方法		中空 成形	←	←	射出 成形	中空 成形
金型温度	賦形時	80	←	160	40	80
	保持時	-	-	-	-	-
	冷却時	-	-	-	-	60
金型面		鏡面 加工	シボ 加工	鏡面 加工	←	←
平均 表面 粗さ ( $\mu\text{m}$ )		40	-	成型品 の变化 が大き く評価 不能	2	2
鮮映性		不良	-		良好	良好
金型 転写率		-	50		-	-
ヒケ・ 反り		△	△	×	○	○

実施例 1 によれば、平均表面粗さ  $2\mu\text{m}$ 、鮮映性は良好、ヒケ・反りの評価は ○ という結果となった。

- 5      ここで、繊維強化された樹脂成形体の平均表面粗さが、 $5\mu\text{m}$ を超えている場合は、繊維状充填材 (A) が樹脂成形体表面に露出しやすい。また、樹脂成形体表面に露出しないまでも、繊維状充填材 (A) によって表面の凹凸が形成されや

すい。本実施例 1 では、平均表面粗さが  $2 \mu\text{m}$  であることにより、繊維状充填材 (A) の浮き上がりが抑制されていると考えられる。

また、鮮映性が悪い場合は、以下のような要因である場合が多い。

例えば、樹脂成形体の表面が粗い。また、樹脂成形体の耐傷付性や高光沢性が  
5 悪い。さらに、樹脂成形体の表面が歪んでいる。

本実施例 1 では、鮮映性が良好であることにより、表面光沢が良好であり、樹脂成形体の表面の歪みもなく、かつ、耐傷付性が良好な樹脂成形体であると考えられる。

さらに、ヒケ・反りの評価が良好であることにより、外観が良好であり、かつ  
10 、寸法精度の高い樹脂成形体であることが確認できる。

したがって、本実施例 1 では、30 重量%の繊維状充填材 (A) を添加しても、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。

実施例 2 によれば、平均表面粗さ  $3 \mu\text{m}$ 、鮮映性は良好、ヒケ・反りの評価は  
15 ○という結果となった。

したがって、前記実施例 1 と同様に、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。

実施例 3 によれば、金型転写率 95%、ヒケ・反りの評価は○という結果とな  
20 った。

ここで、金型転写率が 90%未満の場合は、樹脂成形体の平均表面粗さが  $5 \mu\text{m}$  を超える場合が多く、すなわち、繊維状充填材 (A) が樹脂成形体表面に露出している場合が多い。本実施例 3 によれば、金型転写率 95%であることにより、繊維状充填材 (A) の浮き上がりが抑制されているとともに、シボが確実に転  
25 写され、外観が良好となった。

また、ヒケ・反りの評価が良好であることにより、外観が良好であり、かつ、寸法精度の高い樹脂成形体であることが確認できる。

したがって、本実施例 3 では、前記実施例 1 および 2 と同様に、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして  
30 寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。



実施例 4 によれば、前記実施例 1 と同様に、平均表面粗さ  $2 \mu\text{m}$ 、鮮映性は良好、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

したがって、本実施例 4 では、前記実施例 1 から 3 と同様に、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。

実施例 5 によれば、平均表面粗さ  $4 \mu\text{m}$ 、鮮映性は良好、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

したがって、本実施例 5 では、前記実施例 1 から 4 と同様に、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。

実施例 6 によれば、前記実施例 1 または 4 と同様に、平均表面粗さ  $2 \mu\text{m}$ 、鮮映性は良好、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

したがって、本実施例 6 では、前記実施例 1 から 5 と同様に、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。

実施例 7 によれば、前記実施例 1、4 または 6 と同様に、平均表面粗さ  $2 \mu\text{m}$ 、鮮映性は良好、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

したがって、本実施例 6 では、前記実施例 1 から 5 と同様に、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制して外観が良好であり、かつ、反り変形を少なくして寸法安定性に優れた樹脂成形体を成形できた。

実施例 8 によれば、平均表面粗さ  $10 \mu\text{m}$ 、鮮映性は不良であり、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

実施例 8 では、保持時の温度が、規定範囲外であるために、平均表面粗さは  $5 \mu\text{m}$  以上となったが、賦形時の温度が、規定範囲内であるので、例えば、比較例 4 に比べて  $10 \mu\text{m}$  と比較的小さい平均表面粗さを実現できた。実施例 1 ないし 6 と比較すると、保持時の温度が、〔結晶化温度  $-15^\circ\text{C}$ 〕  $\sim$  〔結晶化温度  $+10^\circ\text{C}$ 〕 の範囲内にて実施することが好ましいことがわかる。

比較例 1 によれば、平均表面粗さ  $40 \mu\text{m}$ 、鮮映性は不良であり、ヒケ・反りの評価は△という結果となった。

したがって、平均表面粗さ、および、鮮映性の結果から、繊維状充填材 (A)

の浮き上がりを抑制できず、外観の良好な樹脂成形体を得ることができなかったと考えられる。

比較例 2 によれば、金型転写率 50%、ヒケ・反りの評価は△という結果となった。

- 5      したがって、金型転写率の結果から、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制できず、外観の良好な樹脂成形体を得ることができなかったと考えられる。

比較例 3 によれば、樹脂成形体の変形が大きく評価できない状態であった。

したがって、成形中の金型温度が適当でなく、樹脂成形体に反り変形が生じ、寸法精度の高い樹脂成形体を得ることが出来なかった。

- 10      比較例 4 によれば、平均表面粗さ 50  $\mu\text{m}$ 、鮮映性は不良であり、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

したがって、樹脂成形体の反り変形を回避できたが、平均表面粗さ、および、鮮映性の結果から、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制できず、外観の良好な樹脂成形体を得ることができなかったと考えられる。

- 15      比較例 5 によれば、平均表面粗さ 30  $\mu\text{m}$ 、鮮映性は不良であり、ヒケ・反りの評価は○という結果となった。

したがって、前記比較例 4 と同様に、樹脂成形体の反り変形を回避できたが、平均表面粗さ、および、鮮映性の結果から、繊維状充填材 (A) の浮き上がりを抑制できず、外観の良好な樹脂成形体を得ることができなかったと考えられる。

20

〔変形〕

なお、本発明は前述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

- 25      前記各実施形態において、金型の温度を調節する手段として、温度調整機構、金型温調管および冷却ジャケットを説明したが、これに限られない。例えば、金型温度を制御する方法としては、金型内に加熱用熱媒体を循環する方法、抵抗加熱・誘電加熱等の電氣的に加熱する方法、金型本体に加熱手段を有する方法等を採用できる。また、金型表面側からのガス炎加熱等の金型表面を選択的に加熱する方法であってもよい。また、冷却方法についても、金型内に冷却用媒体を循環する方法等を採用してもよい。
- 30

また、前記各実施形態において、樹脂組成物に、必要により酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、分散剤、核剤等を添加してもよい。

さらに、繊維状充填材（A）を添加した樹脂成形体の成形方法は、前記各実施形態に限らない。例えば、真空圧空成形等を採用してもよく、すなわち、金型を使用する成形方法であればよい。

### 産業上の利用可能性

本発明は、繊維状充填材を添加した樹脂成形体およびその成形方法に利用でき、剛性および外観が求められる自動車分野および住宅設備分野等で利用できる。特に、自動車分野において、インストルメンタルパネル部品、ドア部品、ボディパネル、フロアリッド、サイドステップ等で利用できる。また、住宅設備分野において、ユニットバス部品、組み立て家具、扉、道路・鉄道防音壁等で利用できる。

### 請求の範囲

1. 繊維状充填材（A）と、樹脂（B）とから成る樹脂組成物を熔融状態で射出して金型内に充填し、樹脂成形体を製造する成形方法において、

前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材（A）7重量%以上30重量%未満と、  
5 前記樹脂（B）70重量%超93重量%以下とを含有してなり、

前記樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（B）の〔ピカット軟化点−20℃〕〜融点未満の温度範囲時に、熔融状態の前記樹脂組成物を前記金型内に充填して賦形を実施し、

前記樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（B）の〔ピカット軟化点−20℃〕〜〔ピカット軟化点+20℃〕の温度範囲時に、熔融状態の前記樹脂組成物を前記金型内に充填して賦形を実施し、  
10

前記賦形を実施した後、成形品が取り出し可能な温度まで前記金型を冷却することを特徴とする成形方法。

2. 繊維状充填材（A）と、樹脂（B）とから成る樹脂組成物を押出して熔融パリソンとし、そのパリソンを金型内に保持し、該パリソン内部に気体を吹き込み樹脂成形体を製造する成形方法において、  
15

前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材（A）7重量%以上30重量%未満と、前記樹脂（B）70重量%超93重量%以下とを含有してなり、

前記樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（B）の〔ピカット軟化点−20℃〕〜融点未満の温度範囲時に、前記パリソン内部に気体を吹き込み、賦形を実施し、  
20

前記樹脂（B）が非晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂（B）の〔ピカット軟化点−20℃〕〜〔ピカット軟化点+20℃〕の温度範囲時に、前記パリソン内部に気体を吹き込み、賦形を実施し、

25 前記賦形を実施した後、成形品が取り出し可能な温度まで前記金型を冷却することを特徴とする成形方法。

3. 請求項1または2に記載の成形方法において、

前記樹脂（B）が結晶性樹脂の場合は、前記樹脂組成物の賦形を実施した後、

前記金型温度が前記樹脂（B）の〔結晶化温度−15℃〕〜〔結晶化温度+10℃〕の範囲で所定時間保持することを特徴とする成形方法。  
30

4. 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の成形方法において、

前記樹脂組成物の賦形は、前記樹脂 (B) が結晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂 (B) の〔ピカット軟化温度−10℃〕〜〔融点−10℃〕の温度範囲時に実施し、

5 前記樹脂 (B) が非晶性樹脂の場合は、前記金型温度が前記樹脂 (B) の〔ピカット軟化温度−10℃〕〜〔ピカット軟化温度+10℃〕の温度範囲時に実施することを特徴とする成形方法。

5. 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の成形方法において、

10 前記樹脂 (B) が結晶性樹脂の場合は、前記樹脂組成物の賦形を実施した後、前記金型温度が前記樹脂 (B) の〔結晶化温度−10℃〕〜〔結晶化温度〕の範囲で所定時間保持することを特徴とする成形方法。

6. 請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の成形方法において、

前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材 (A) が 10 重量%以上 25 重量%以下であることを特徴とする成形方法。

15 7. 請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の成形方法により製造された樹脂成形体。

8. 繊維状充填材 (A) 7 重量%以上 30 重量%未満と、樹脂 (B) 70 重量%超 93 重量%以下とを含有した樹脂組成物からなり、

20 表面粗さが 5 μm 以下であり、かつ、表面に映る 1 mm 角の矩形枠の写像を判別可能に形成されていることを特徴とする樹脂成形体。

9. 繊維状充填材 (A) 7 重量%以上 30 重量%未満と、樹脂 (B) 70 重量%超 93 重量%以下とを含有した樹脂組成物からなり、表面にシボを持つ樹脂成形体であって、下記 1, 2 のいずれか一方を満足する樹脂成形体：

(1) 樹脂成形体表面全体にシボがある場合は、金型転写率 90% 以上である；

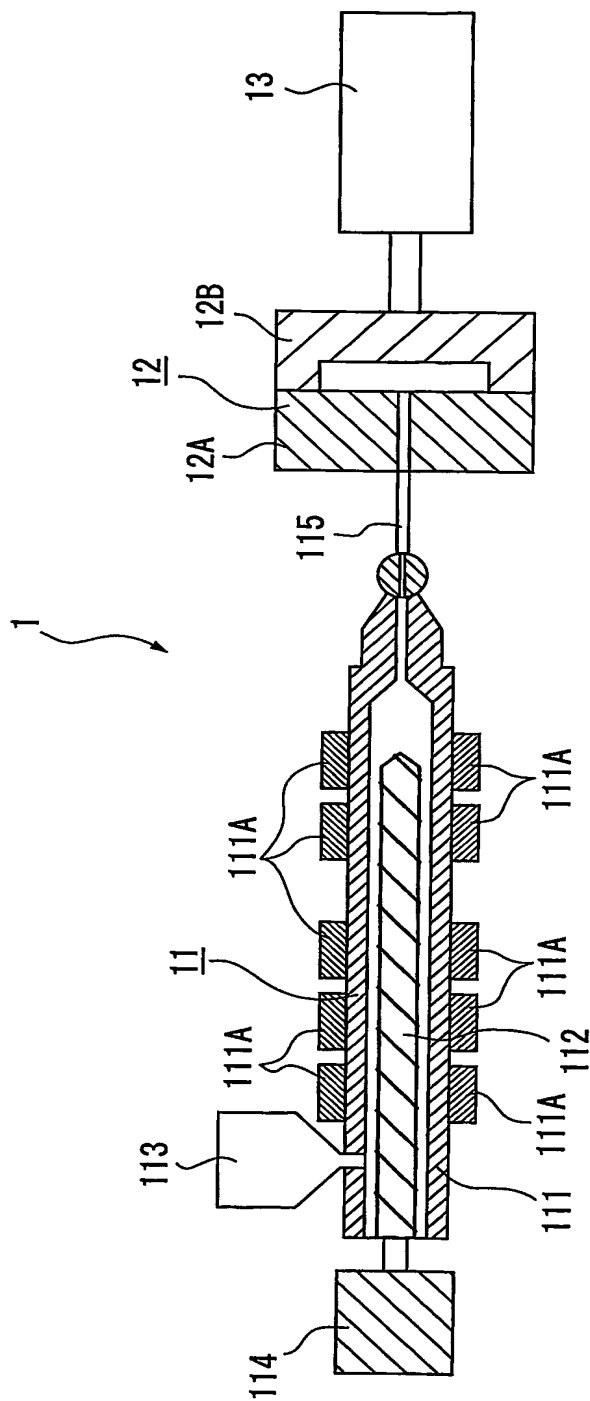
25 (2) 樹脂成形体の一部にシボがある場合は、金型転写率 90% 以上、かつシボがない部分の表面粗さが 5 μm 以下である。

10. 請求項 8 または請求項 9 に記載の樹脂成形体において、

前記樹脂組成物は、前記繊維状充填材 (A) が 10 重量%以上 25 重量%以下であることを特徴とする樹脂成形体。

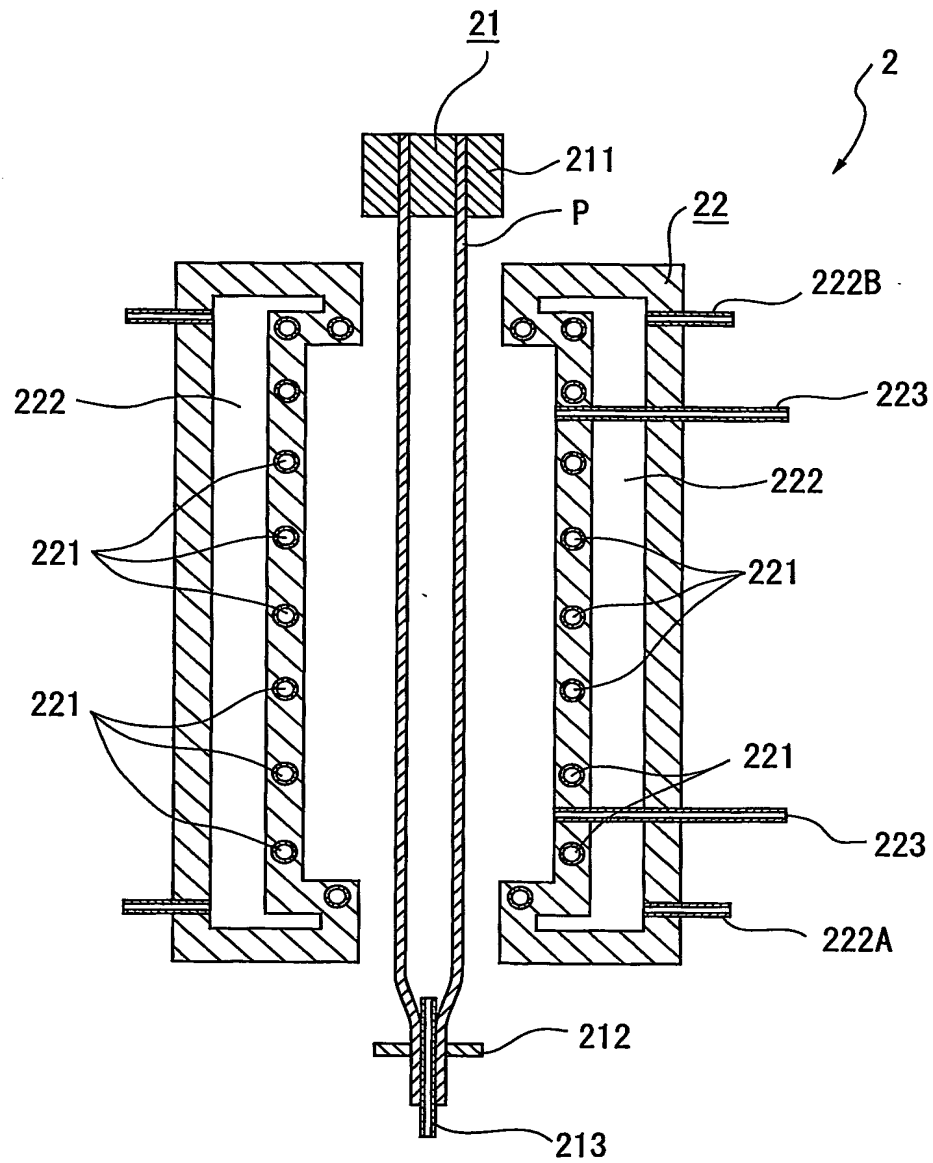
1/2

図 1



2/2

図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12832

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B29C45/73, B29C49/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B29C45/73, B29C49/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 364803 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 25 April, 1990 (25.04.90), Claims; page 3, line 36 to page 4, line 5; page 4, lines 28 to 36 & DE 68905566 D & US 5028461 A & JP 2-192920 A	7-10 1-6
X Y	EP 1142689 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. Nos. [0026], [0027], [0050] & WO 01/21380 A1 & JP 2001-88200 A	7-10 2-6
Y	EP 623448 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.), 09 November, 1994 (09.11.94), Claims & JP 7-1459 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
25 December, 2003 (25.12.03)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12832

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 736366 A2 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 09 October, 1996 (09.10.96), Claims & US 5993721 A & DE 69624024 T & JP 8-276432 A	2-6
X	JP 10-100156 A (GE Plastics Japan Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Claims; Par. Nos. [0004], [0013], [0017], [0023] (Family: none)	7-10 1-6
X	JP 10-60241 A (Toray Industries, Inc.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims; Par. Nos. [0015], [0028], [0033] (Family: none)	7-10 1-6
X	JP 55-109639 A (Asahi Dau Kabushiki Kaisha), 23 August, 1980 (23.08.80), Claims; page 2, upper left column, lines 13 to 17, lower left column, lines 4 to 11; page 3, lower left column, lines 4 to 6 (Family: none)	7-10 1-6
X	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model application no. 12050/1991 (laid-open no. 2922/1993) (Mitsubishi Motors Corp.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claims; Par. Nos. [0004], [0005] (Family: none)	7-10 1-6
X	JP 54-142266 A (Asahi Dau Kabushiki Kaisha), 06 November, 1979 (06.11.79), Claims (Family: none)	7-10
X	JP 63-317444 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 26 December, 1988 (26.12.88), Claims (Family: none)	7, 9, 10
Y	JP 6-328549 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29.11.94), Claims (Family: none)	2-6
Y	JP 10-25394 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Claims (Family: none)	2-6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12832

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-186175 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), Claims; Par. Nos. [0035], [0037] (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> B29C45/73, B29C49/64

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> B29C45/73, B29C49/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 364803 A1 (IDEMISTU PETROCHEMICAL CO. LTD.) 1990.04.25, claims, 3頁36-4頁5行、4頁28-36行	7-10
Y	& DE 68905566 D & US 5028461 A & JP 2-192920 A	1-6
X	EP 1142689 A1 (IDEMISTU PETROCHEMICAL CO. LTD.) 2001.10.10, claims, [0026][0027][0050]	7-10
Y	& WO 01/21380 A1 & JP 2001-88200 A	2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「Q」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.12.03

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JIP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 祥吾

4F

8710

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 623448 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1994.11.09, claims & JP 7-1459 A	1-6
Y	EP 736366 A2 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 1996.10.09, claims, & US 5993721 A & DE 69624024 T & JP 8-276432 A	2-6
X	JP 10-100156 A (日本ジーイープラスチック株式会 社) 1998.04.21、請求の範囲、【0004】 【0013】	7-10
Y	【0017】 【0023】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 10-60241 A (東レ株式会社) 1998.03.03、請求の範囲、【0015】 【0028】 【0033】	7-10
Y	(ファミリーなし)	1-6
X	JP 55-109639 A (旭ダウ株式会社) 1980.08.23、請求の範囲、2頁左上欄13-17、左下欄4	7-10
Y	-11, 3頁左下欄4-6 (ファミリーなし)	1-6
X	日本国実用新案登録出願3-12050号 (日本国実用新案登録 出願公開5-2922号) の願書に最初に添付した明細書及び図面	7-10
Y	の内容を記録したCD-ROM (三菱自動車工業株式会社) 1993.01.19、実用新案登録請求の範囲【0004】 【0005 】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 54-142266 A (旭ダウ株式会社) 1979.11.06、請求の範囲 (ファミリーなし)	7-10
X	JP 63-317444 A (帝人化成株式会社) 1988.12.26、請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9, 10
Y	JP 6-328549 A (旭化成工業株式会社) 1994.11.29、請求の範囲 (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 10-25394 A (日本合成ゴム株式会社) 1998.01.27、請求の範囲 (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 7-186175 A (旭化成工業株式会社) 1995.07.25、請求の範囲【0035】 【0037】 (ファミリーなし)	1-6